



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 38 152 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 B 31/04
// C08G 18/48, C08L
3/04

②1 Aktenzeichen: P 43 38 152.9
②2 Anmeldetag: 3. 11. 93
④3 Offenlegungstag: 4. 5. 95

DE 43 38 152 A 1

⑦1 Anmelder:
AUF Adlershofer Umweltschutztechnik- und
Forschungsgesellschaft mbH, 12489 Berlin, DE

⑦2 Erfinder:
Reinisch, Gerhard, Prof. Dr., 14513 Teltow, DE; Otto,
Andre Henry, Dr., 12439 Berlin, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung aliphatischer Carbamate von Stärke und Stärkeacetaten

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren modifizierten Stärken, die aliphatisch substituierte Carbamatgruppen enthalten, durch Umsetzung von Stärke oder von partiell substituierten Stärkeacetaten mit aliphatischen Isocyanaten, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter basischer organischer Katalysatoren unter wasserfreien Bedingungen in organischen polaren Lösungsmitteln.
Die nach dem beanspruchten Verfahren hergestellten, partiell mit Alkylcarbamatgruppen substituierten Stärken oder Stärkeacetate zeichnen sich bei entsprechender Kettenlänge des aliphatischen Substituenten durch niedrige Erweichungsbereiche aus. Überraschenderweise tritt im Erweichungsbereich, anders als z. B. bei Stärkeacetaten unterschiedlicher Substitutionsgrade, auch bei Einwirkung von Luft keinerlei Verfärbung auf. Die synthetisierten Substanzen eignen sich für thermoplastische Verarbeitung zu polymeren Werkstoffen (Kompaktmaterialien, dünne Platten oder Folien), die gegen Feuchteinwirkung chemisch stabil sind und gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

DE 43 38 152 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 95 508 018/474

4/28

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren modifizierten Stärken, die aliphatisch substituierte Carbamatgruppen enthalten, durch Umsetzung von Stärke oder von partiell substituierten Stärkeacetaten mit aliphatischen Isocyanaten, gegebenenfalls in Anwesenheit geeigneter basischer organischer Katalysatoren unter wasserfreien Bedingungen in organischen polaren Lösungsmitteln.

Es ist bekannt, daß sich Alkohole prinzipiell in quantitativen Ausbeuten mit Isocyanaten zu Carbamaten umsetzen lassen, wobei sich diese Reaktion nicht ohne weiteres auf Polysaccharide des Amylose-Typs übertragen läßt. Dafür sind verschiedene Faktoren der übermolekularen Struktur wie intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie sehr fest gebundene Wassermoleküle und -cluster verantwortlich, die eine einfache Funktionalisierung der alkoholischen Gruppen erschweren oder verhindern.

Weiterhin ist bekannt, daß Stärken mit aromatischen Isocyanaten in geeigneten Lösungsmitteln zur Reaktion gebracht werden können (vgl. US-3.065.223 und EP-0.281.951). In Pyridin als Lösungsmittel wurden von I. A. Wolff, P. R. Watson und C. E. Rist [J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) 3061] eine Reihe kernsubstituierter Carbanilate von Stärke synthetisiert. Die gleichen Autoren geben in einer späteren Arbeit [J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 757] an, daß es ihnen gelungen sei, sowohl Toluylendiisocyanat als auch das aliphatische Hexamethylendiisocyanat in wäßriger Lösung zu den erwarteten vernetzten Biscarbamaten umzusetzen. Diese Feststellung wurde von E. W. Asveld, E. J. Stamhuis und G. E. H. Joosten [Carbohydrate Polymers 4 (1984) 1031] widerlegt, die eindeutig nachwiesen, daß Stärke in wäßrig-alkalischer Lösung weder mit Phenylisocyanat noch mit n-Butylisocyanat oder Cyclohexylisocyanat reagiert. Es entstehen vielmehr Mischungen aus Stärke und den Folgeprodukten der alkalischen Hydrolyse der Isocyanate.

Als bisher einzige Reaktionen aliphatischer Isocyanate mit Stärke wurden von B. Pfannemüller und W. N. Emmerling [Starch/Stärke 35 (1983), 298] Umsetzungen mit Propyl-, Octadecyl- und Isocyanatessigsäuremethylester in Pyridin als Reaktionsmedium beschrieben. Die Synthesen wurden in heterogener Phase mit suspendierter Stärke bei 80°C vorgenommen. Mit dem fünffachen molaren Überschuß an Octadecylisocyanat wurde dabei ein Durchschnittssubstitutionsgrad (DS) der Stärke von nur 0,14 erhalten. Die Autoren geben selbst an, daß mit ihrer Methode lediglich die Oberfläche der Stärkekörner modifiziert werden kann. Sogar mit dem hochreaktiven Isocyanatoester betrug der DS nur 0,35.

Es wurde nun gefunden, daß primäre und sekundäre aliphatische Isocyanate mit Stärke oder Stärkeacetaten mit einem geringen molaren Überschuß des Isocyanats (1,1 bis 1,5 Mol), bezogen auf die OH-Gruppen, unter Bildung der Carbamate des gewünschten Substitutionsgrades zur Reaktion gebracht werden können. Geeignete Lösungsmittel mit aktivierender Wirkung für diese nahezu stöchiometrische Substitution sind für primäre Isocyanate organische Basen wie Pyridin, Picoline, Lutidine oder Chinolin, aber auch Dimethylsulfoxid (DMSO). Die Umsetzungen sekundärer Isocyanate bedürfen der Zugabe katalytischer Mengen tertiärer oder heterocyclischer organischer N-Verbindungen wie 4-(Dimethyl)aminopyridin (DMAP), 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan (DABCO) oder Imidazol. Entscheidend für die erstmalig erzielten einstellbaren DS bei der Umsetzung aliphatischer Isocyanate mit Stärke oder partiell acetylierten Stärken ist es, die Reaktionen bei Temperaturen oberhalb von 100°C vorzunehmen.

Zur Durchführung des Verfahrens bringt man Stärke oder partiell substituierte Stärkeacetate in das Lösungsmittel ein, erwärmt das Gemisch und setzt nach kurzer Zeit intensiven Rührens gegebenenfalls einen Katalysator in der Menge hinzu, daß für die zu substituierenden Hydroxyl-Gruppen 0,5 bis 10 Mol-% Katalysator zur Verfügung stehen. Anschließend wird das Isocyanat zugegeben und zwar in einer solchen Menge, daß auf eine zu substituierende Hydroxyl-Gruppe 1,1 bis 1,5 Mol 100%iges Isocyanat entfallen. Danach wird das Reaktionsgemisch bei oder oberhalb der Mindesttemperatur von 100°C längere Zeit gerührt. Bei primären Isocyanaten ist im allgemeinen nach 4 Stunden ein vollständiger Umsatz erzielt. Sekundäre Isocyanate benötigen länger, und die Anwesenheit eines Katalysators ist in diesem Fall zwingend erforderlich.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, auf einfache Weise die Reproduzierbarkeit der Zunahme des Substitutionsgrades (DS) im Bereich von 1,0 bis 2,0 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ und im Bereich von 0 bis 1,0 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ einzustellen.

Die Substanzen wurden durch Elementaranalyse (Stickstoff-Wert) und Thermomechanische Analyse (TMA) charakterisiert. Der Beweis, daß es sich um echte chemische Verbindungen und keinen van-der-Waals-Komplex von Stärke mit Isocyanaten handelt, konnte durch Infrarot-Untersuchungen erbracht werden. Im Fall des Synthesebeispiels Nr. 9 wurde die für Carbamate typische Bande bei 1700 cm^{-1} , jedoch keinerlei Hinweise auf eine Isocyanat-Gruppe gefunden. Die Bande von $2260\text{--}2280\text{ cm}^{-1}$ fehlt dort völlig.

Die nach dem beanspruchten Verfahren hergestellten, partiell mit Alkylcarbamatgruppen substituierten Stärken oder Stärkeacetate zeichnen sich bei entsprechender Kettenlänge des aliphatischen Substituenten durch niedrige Erweichungsbereiche aus. Überraschenderweise tritt im Erweichungsbereich, anders als z. B. bei Stärkeacetaten unterschiedlicher Substitutionsgrade, auch bei Einwirkung von Luft keinerlei Verfärbung auf. Die synthetisierten Substanzen eignen sich für thermoplastische Verarbeitung zu polymeren Werkstoffen (Kompaktmaterialien, dünne Platten oder Folien), die gegen Feuchteinwirkung chemisch stabil sind und gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1 (Nr. 2 der Tabelle)

16,2 g (0,1 Mol) Stärke werden in 150 ml Pyridin eingebracht und die Suspension auf etwa 100°C erwärmt, um ein homogenes Gemisch zu erhalten. Unter intensivem Rühren wird die Temperatur 30 Minuten lang beibehalten. Anschließend werden 38 ml (0,33 Mol) n-Butylisocyanat zugesetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch

12 Stunden lang bei 115°C Badtemperatur gerührt. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren in 2 l Ethanol eingetropft. Das ausgefallene Produkt wird über eine großporige Fritte abgesaugt. Nach mehrmaligem Waschen mit dem zur Fällung verwendeten Alkohol wird das Carbamat luftgetrocknet und anschließend 3 Stunden lang im Vakuum bei 60°C von den Lösungsmittelresten befreit.

5

Beispiel 2 (Nr. 1 der Tabelle)

16,2 g (0,1 Mol) Stärke und 0,05 g DABCO werden in 150 ml γ -Picolin eingebracht und die Suspension auf etwa 120°C erwärmt, um ein homogenes Gemisch zu erhalten. Unter intensivem Rühren wird die Temperatur 30 Minuten lang beibehalten. Anschließend werden 59 ml (0,45 Mol) Cyclohexylisocyanat zugesetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch 19 Stunden lang bei 145°C Badtemperatur gerührt.

10

Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren in 2,5 l 2-Propanol eingetropft. Das ausgefallene Produkt wird über eine großporige Fritte abgesaugt. Nach mehrmaligem Waschen mit dem zur Fällung verwendeten Alkohol wird das Carbamat luftgetrocknet und anschließend 5 Stunden lang im Vakuum bei 60°C von den Lösungsmittelresten befreit.

15

Beispiel 3 (Nr. 6 der Tabelle)

25 g (0,01 Mol) Stärkeacetat (DS 2,1) werden in 200 ml DMSO eingebracht und die Suspension auf etwa 120°C erwärmt, um ein homogenes Gemisch zu erhalten. Unter intensivem Rühren wird die Temperatur 30 Minuten lang beibehalten. Anschließend werden 8,3 ml (0,022 Mol) technisches Octadecylisocyanat (91,8%) zugesetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang bei 110°C Badtemperatur gerührt.

20

Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren in 2,5 l 2-Propanol eingetropft. Das ausgefallene Produkt wird über eine großporige Fritte abgesaugt. Nach mehrmaligem Waschen mit dem zur Fällung verwendeten Alkohol wird das Carbamat luftgetrocknet und anschließend 5 Stunden lang im Vakuum bei 80°C von den Lösungsmittelresten befreit. Das Rohprodukt enthält noch einen Schwefelanteil von 6,65%. Nach 20stündiger Heißeextraktion mit Wasser beträgt der Schwefelgehalt <0,2%.

25

Eine Übersicht der ausgeführten Carbamoylierungen reiner und teilsübstituierter Stärke mit aliphatischen Isocyanaten ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

30

35

40

45

50

55

60

65

TABELLE

Carbamoylierungen reiner und teilsubstituierter Stärke mit aliphatischen Isocyanaten

Nr.	Isocyanat	DS _{AC}	DS	Verh.	LM	RT	RZ	Ausb.	N%	Schmelzber.	TMA
1	Cyclohexyl	0,0	2,2	1,5	Py/DABCO	115	12	83	7,08	270-310	
2	n-Butyl	0,0	3,2	1,5	γ -Pi	145	19	100	9,34	120-150	
3	Octadecyl	2,6	3,2	1,1	γ -Pi	135	8	86	1,83	180-220	154
4	Octadecyl	2,66	2,93	1,1	DMSO	100	4	81	1,07	215-250	
5	Octadecyl	1,45	2,7	1,1	DMSO	100	4	100	2,96	160-190	116
6	Octadecyl	2,1	2,32	1,1	DMSO	110	4	96	0,96		122
7	Octadecyl	2,35	2,44	1,1	DMSO	110	4	98	0,52		158
8	Octadecyl	2,91	3,04	1,1	DMSO	110	4	100	0,55	280-290	173

Erläuterungen

DS_{AC}: Substitutionsgrad der eingesetzten Verbindung mit Acetat; DS: Gesamtsubstitutionsgrad nach der Reaktion; Verh.: Molverhältnis von Isocyanat zu umzusetzenden OH-Gruppen; LM: Lösungsmittel; Py: Pyridin; γ -Pi: γ -Picolin; DMSO: Dimethylsulfoxid; RT: Reaktionstemperatur (°C); RZ: Reaktionszeit (Std.); Ausb.: Ausbeute (%), bezogen auf ermittelten DS; N%: Stickstoffwert (%) der Elementaranalyse; Schmelzber.: Bereich der wesentlichen Erweichung des Produktes (°C), bestimmt mit dem Heiztisch nach Kofler; TMA: thermomechanische Analyse, Minimum der ersten Ableitung (°C).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung aliphatischer Carbamate von Stärke und Stärkeacetaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Stärke oder teilsubstituierte Stärkeacetate bei erhöhter Temperatur in einem aktivierenden organischen Lösungsmittel oder in einem organischen Lösungsmittel in Anwesenheit eines Katalysators mit einem aliphatischen Isocyanat zur Reaktion bringt. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß primäre und sekundäre aliphatische Isocyanate als Reaktanten eingesetzt werden, deren aliphatischer Rest mindestens 4 Kohlenstoffatome enthält und die Struktur eines n-Alkans, Isoalkans oder eines Cycloaliphaten besitzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aliphatische Isocyanat in einer solchen Menge verwendet wird, daß auf eine zu substituierende Hydroxyl-Gruppe 1,1 bis 1,5 Mol Isocyanat (100%ig) entfallen. 10
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als aktivierendes organisches Lösungsmittel Pyridin, Picoline, Lutidine, Chinolin oder Dimethylsulfoxid (DMSO) sowie deren Mischungen verwendet und bei einer Reaktionstemperatur zwischen 100°C und 150°C arbeitet. 15
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator organische Basen mit einem oder mehreren tertiären N-Atomen, wie beispielsweise 4-(Dimethyl)-aminopyridin (DMAP), 1,4-Diazabicyclo [2.2.2]-octan (DABCO) oder Imidazol in einer Menge von 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die zu substituierenden Hydroxyl - Gruppen, verwendet.
6. Produkte, erhalten nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 5. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65